

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-293656

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

C04B 38/00  
B01D 53/22  
B01D 67/00  
B01D 69/10  
B01D 69/12  
B01D 71/02  
B01D 71/06  
B32B 5/18  
B32B 9/00

(21)Application number : 2001-100378

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.03.2001

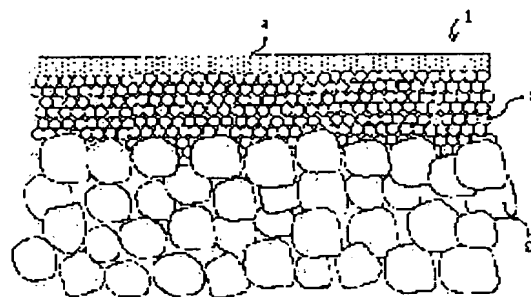
(72)Inventor : SEKI YOUJI

## (54) POROUS COMPOSITE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous composite obtained by adhesively depositing a porous thin film, on which a fault such as a pinhole is not generated and which has minute pores having the pore size of an angstrom level, on the surface of a porous support by interposing an intermediate layer having particles of uniform size and a smooth surface between the porous support and the porous thin film.

SOLUTION: This porous composite 1 is manufactured by adhesively depositing on at least one side of the porous support 2 the porous intermediate layer 3 consisting of an aggregate of silica particles having 0.05-1  $\mu\text{m}$  average particle size  $d_1$  of  $\leq 1.3$  geometrically standard deviation ( $\sigma_g$ ) and adhesively depositing on the surface of the layer 3 the porous thin film 4 having the pores of the average pore size smaller than that of the pores of the layer 3 and  $\leq 0.2 \mu\text{m}$  thickness.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293656

(P2002-293656A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)	
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z	4 D 0 0 6
	3 0 4		3 0 4 Z	4 F 1 0 0
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22		4 G 0 1 9
67/00		67/00		
69/10		69/10		

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-100378(P2001-100378)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

(72) 発明者 積 洋二

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

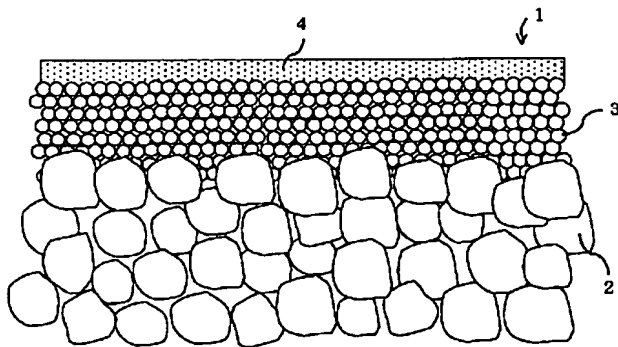
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質複合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 多孔質支持体と多孔質薄膜との間に、均一な粒子径で、かつ平滑な表面を有する中間層を介装することによって、多孔質支持体表面に、薄く、かつピンホール等の欠陥が生じることのない多孔質支持体の表面にÅオーダーの微細な細孔径を有する多孔質薄膜を被着形成した多孔質複合体を提供する。

【解決手段】 多孔質支持体2の少なくとも一方の表面に、シリカ粒子の集合体からなり、該シリカ粒子の平均粒径d1が0.05~1μmで、該粒径d1の幾何標準偏差(σg)が1.3以下の多孔質中間層3を被着形成し、かつ多孔質中間層3の表面に多孔質中間層3の平均細孔径より小さい平均細孔径を有する多孔質薄膜4を0.2μm以下の厚みで被着形成した多孔質複合体1を作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】多孔質支持体の少なくとも一方の表面に、シリカ粒子の集合体からなり、該シリカ粒子の平均粒径  $d_1$  が  $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$  で、シリカ粒子の粒径  $d$  の幾何標準偏差 ( $\sigma_g$ ) が 1.3 以下の多孔質中間層を被着形成し、かつ該多孔質中間層の表面に該多孔質中間層の平均細孔径より小さい平均細孔径を有する多孔質薄膜を  $0.1 \mu\text{m}$  以下の厚みで被着形成したことを特徴とする多孔質複合体。

【請求項 2】前記多孔質支持体の平均細孔径  $r_2$  と、前記多孔質中間層の平均粒子径  $d_1$  との比 ( $d_1/r_2$ ) が、 $0.05 \sim 2$  であることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質複合体。

【請求項 3】前記多孔質中間層の表面粗さ ( $R_a$ ) が、 $0.1 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の多孔質複合体。

【請求項 4】前記多孔質中間層の細孔径分布において、該多孔質中間層の平均細孔径  $r_1$  に対し、 $0.8 r_1 \sim 1.2 r_1$  の範囲内に占める細孔の比率が全細孔中 80% 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか記載の多孔質複合体。

【請求項 5】前記多孔質中間層の厚みが  $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか記載の多孔質複合体。

【請求項 6】シリコンアルコキシドを水溶性の有機溶剤に溶解してシリコンアルコキシド溶液を作製する工程と、該シリコンアルコキシド溶液中にアンモニアを添加して加水分解し多孔質中間層用のサスペンションを作製する工程と、該サスペンションを多孔質支持体の少なくとも一方の表面に塗布して乾燥した後、 $800^\circ\text{C}$  以下の温度で焼成して多孔質中間層を作製する工程と、該多孔質中間層の表面に多孔質薄膜を被着形成する工程、とを具備することを特徴とする多孔質複合体の製造方法。

【請求項 7】前記シリコンアルコキシド全量中の  $\text{Si}$  のモル濃度が  $0.1 \sim 0.35 \text{mol/l}$  であり、かつ前記シリコンアルコキシド溶液中のシリコン  $1 \text{mol}$  に対して、アンモニアを  $0.2 \sim 5 \text{mol}$  の割合で添加することを特徴とする請求項 4 記載の多孔質複合体の製造方法。

【請求項 8】前記中間層前駆体ゾルを作製する工程において、シリコンアルコキシドを加水分解した後、有機溶剤を水に置換することを特徴とする請求項 6 または 7 記載の多孔質複合体の製造方法。

【請求項 9】前記加水分解したシリコンアルコキシドの溶媒を水に置換した後、アンモニアを再度添加することを特徴とする請求項 8 記載の多孔質複合体の製造方法。

【請求項 10】請求項 1 乃至 5 のいずれか記載の多孔質複合体からなるガス分離フィルタ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質支持体に細孔径の異なる複数種の多孔質体を被着形成した多孔質複合体に関し、特に、複数種のガスからなる被処理ガスから特定ガスのみを透過して分離できるガス分離フィルタとして好適な多孔質複合体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来より、各種ガスを含有する混合気体中から特定ガスを濾過分離するフィルタや、触媒担持体、更には電解隔壁等として多孔質体を用いられているが、安全かつ簡便なことからその適用範囲が広がり、多孔質体を用いた特定のガスの分離濃縮技術は各種燃焼機関をはじめ、食品工業や医療用機器、更には廃棄物処理等の分野でも注目されている。

【0003】従来、この種の多孔質体としては、例えば、特開平 1-304006 号公報では、水酸化チタンのハイドロゲル溶液前駆体溶液を酸の存在下で加水分解した前駆体ゾル溶液を多孔質支持体表面に塗布し、乾燥してゲル化した後、焼成することによって、ピンホールやクラック等の欠陥が発生せず、濾過、分離効率の高い無機多孔質体を作製できることが開示され、また、その実施例においてアルブミン等の高分子を有効に濾過できることが記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 1-304006 号公報の前駆体ゾルを用いた無機多孔質膜では、ピンホールやクラックの発生を有効に防止することはできるものの、膜中に形成される細孔は細孔径のばらつきが大きいものであり、比較的大きな細孔が発生したり、膜の表面粗さが粗くなってしまうことから、この膜自体を中間層として用いてその表面に微細な細孔を有するガス分離膜（多孔質薄膜）を被着形成すると、多孔質薄膜の膜厚を厚くしなければならないという問題があった。

【0005】本発明は上記の課題を解決するためになされたもので、その目的は、多孔質支持体と多孔質薄膜との間に、均一な粒子径で、かつ平滑な表面を有する中間層を介装することによって、多孔質支持体の表面に  $\text{\AA}$  オーダーの微細な細孔を有する多孔質薄膜を、薄く、かつピンホール等の欠陥が生じることなく被着形成した多孔質複合体を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題に対し中間層の性状について検討した結果、水溶性有機溶剤を用いたシリコンアルコキシド溶液に対してアンモニア水溶液を添加して加水分解することによって、溶液中に数十～数百  $\text{nm}$  オーダーの微細なシリカ粒子を分散したサスペンションを中間層形成用の前駆体ゾルとして用いることにより、粒子径の非常に揃ったシリカ粒子からなり、大きい細孔が生じることなく、かつ表面の平滑な

膜を形成することができ、これを中間層として用いることにより、その表面に形成される多孔質薄膜の膜厚をピンホール等の欠陥を発生させることなく薄くできることを知見した。

【0007】すなわち、本発明の多孔質複合体は、多孔質支持体の少なくとも一方の表面に、シリカ粒子の集合体からなり、該シリカ粒子の平均粒径  $d_1$  が  $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$  で、シリカ粒子の粒径  $d$  の幾何標準偏差 ( $\sigma_g$ ) が  $1.3$  以下の多孔質中間層を被着形成し、かつ該多孔質中間層の表面に該多孔質中間層の平均細孔径より小さい平均細孔径を有する多孔質薄膜を  $0.1 \mu\text{m}$  以下の厚みで被着形成したことを特徴とするものである。

【0008】ここで、前記多孔質支持体の平均細孔径  $r_2$  と、前記多孔質中間層の平均粒子径  $d_1$  との比 ( $d_1/r_2$ ) が、 $0.05 \sim 2$  であること、前記多孔質中間層の表面粗さ ( $R_a$ ) が、 $0.1 \mu\text{m}$  以下であること、前記多孔質中間層の細孔径分布において、該多孔質中間層の平均細孔径  $r_1$  に対し、 $0.8 r_1 \sim 1.2 r_1$  の範囲内に占める細孔の比率が  $80\%$  以上であること、前記多孔質中間層の厚みが  $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$  であることが望ましい。

【0009】また、本発明の多孔質複合体の製造方法は、シリコンアルコキシドを水溶性の有機溶剤に溶解してシリコンアルコキシド溶液を作製する工程と、該シリコンアルコキシド溶液中にアンモニアを添加して加水分解し多孔質中間層用のサスペンションを作製する工程と、該サスペンションを多孔質支持体の少なくとも一方の表面に塗布して乾燥した後、 $800^\circ\text{C}$  以下の温度で焼成して多孔質中間層を作製する工程と、該多孔質中間層の表面に多孔質薄膜を被着形成する工程、とを具備することを特徴とするものである。

【0010】ここで、前記シリコンアルコキシド全量中の  $\text{Si}$  のモル濃度が  $0.1 \sim 0.35 \text{mol/l}$  であり、かつ前記アンモニア水溶液全量中の  $\text{NH}_3$  のモル濃度が  $0.05 \sim 1 \text{mol/l}$  であること、前記中間層前駆体ゾルを作製する工程において、シリコンアルコキシドを加水分解した後、有機溶剤を水に置換すること、前記加水分解したシリコンアルコキシドの溶媒を水に置換した後、アンモニアを再度添加することが望ましい。

【0011】また、前記多孔質複合体はガス分離フィルタとして好適に使用できるものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質複合体の一例について、図1の模式図を基に説明する。

【0013】図1によれば、多孔質複合体1は、多孔質支持体2の表面に、多孔質中間層3を被着形成し、かつ多孔質中間層3の表面に多孔質中間層3の平均細孔径より小さい平均細孔径を有する多孔質薄膜4を  $0.1 \mu\text{m}$  以下の厚みで被着形成したものである。

【0014】ここで、本発明によれば、多孔質中間層3

が、シリカ粒子の集合体からなり、該シリカ粒子の平均粒径  $d_1$  が  $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であるとともに、シリカ粒子の粒径  $d$  の幾何標準偏差 ( $\sigma_g$ ) が  $1.3$  以下、特に  $1.2$  以下からなることが大きな特徴であり、これによって、多孔質中間層3中に大きな細孔が生成されることなく、かつ多孔質中間層3の表面の平滑性を向上することができることから、膜厚が  $0.1 \mu\text{m}$  以下と薄く、かつピンホール等の欠陥のない多孔質薄膜4を形成することができる。

【0015】すなわち、前記シリカ粒子の平均粒径  $d_1$  が  $0.05 \mu\text{m}$  よりも小さい場合には、ガスの圧力損失が大きくなりガス透過性能が低下する。また、前記シリカ粒子の平均粒径  $d_1$  が  $1 \mu\text{m}$  よりも大きい場合には、多孔質中間層3の表面粗さが粗くなって、薄い多孔質薄膜を形成することができない。

【0016】また、前記シリカ粒子の粒径  $d$  の幾何標準偏差 ( $\sigma_g$ ) が  $1.3$  より大きいと、多孔質中間層3内に特に  $0.1 \mu\text{m}$  以上の大きな細孔が存在したり、多孔質中間層3の表面粗さ ( $R_a$ ) が  $0.1 \mu\text{m}$  以上と大きくなってしまい、かかる多孔質中間層3表面に膜厚が  $0.1 \mu\text{m}$  以下の多孔質薄膜4を被着形成すると、多孔質薄膜4中にピンホールが発生してガス分離特性が低下する。

【0017】なお、本発明における粒径とは、二次粒子の直径を意味し、また、シリカ粒子の粒径の幾何標準偏差 ( $\sigma_g$ ) は、多孔質中間層3 (多孔質複合体1) の破断面における走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察または透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、観察される  $n = 30$  個以上のシリカ粒子それぞれの粒径  $d$  と、その平均値である平均粒径  $d_1$  との関係から、下記数1によって求められる値である。

【0018】

【数1】

$$\sigma_g = \sqrt{\frac{n}{\sum (d - d_1)^2 / n}}$$

【0019】また、本発明によれば、多孔質中間層3の表面粗さ ( $R_a$ ) が  $0.1 \mu\text{m}$  以下、特に  $0.08 \mu\text{m}$  以下と平坦であるために、薄く、かつ欠陥のない均質な多孔質薄膜4を形成することができる。なお、多孔質中間層3中には、平均細孔径  $r_1$  が  $5 \sim 100 \text{nm}$  の多数の細孔が形成され、また、窒素吸着法またはアルゴン吸着法によって求められる多孔質中間層3の細孔径分布において、該多孔質中間層の平均細孔径  $r_1$  に対し、 $0.8 r_1 \sim 1.2 r_1$  の範囲内に占める細孔の比率が全細孔中、 $80\%$  以上、特に  $90\%$  以上と均一な細孔が形成される。

【0020】さらに、多孔質中間層3の多孔質支持体2表面への成膜性を高めるためには、多孔質支持体2の平均細孔径  $r_2$  と、多孔質中間層3の平均粒径  $d_1$  との比

( $d_1/r_2$ ) が 0.05~2、特に 0.05~0.5 であることが望ましい。これによって、多孔質中間層 3 の厚みを 0.3~5  $\mu\text{m}$  の範囲に制御することができ、多孔質中間層の成膜性が向上することから多孔質中間層の厚みを薄くすることができる。

【0021】(多孔質支持体) 一方、多孔質支持体 2 としては、ガスを透過でき、かつ構造体として必要な強度を有するとともに、多孔質薄膜 4 の成膜性を高める点で、0.05~2  $\mu\text{m}$  の細孔径を有することが望ましい。また、多孔質薄膜 4 の成膜性を高める上で、多孔質

支持体 2 は平滑な表面を有することが望ましい。  
【0022】また、高い圧力をかけることなく混合ガスが多孔質支持体 2 中を透過するためには、多孔質支持体 2 は 20% 以上の気孔率を有することが望ましく、また、多孔質支持体 2 の強度を確保し、フィルタ 1 を組み立てる際に、多孔質支持体 2 が破損したり、操作中に多孔質支持体 2 を構成する粒子が脱粒することを防止するためには、多孔質支持体 2 の気孔率が 30~50% であることが望ましい。

【0023】多孔質支持体 2 としては、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、コーゼライト、窒化ケイ素、炭化ケイ素等のセラミックスによって形成できるが、耐熱性が高いこと、容易に作製できること、コストの点で  $\alpha$ -アルミナを主成分とするセラミックスからなることが望ましい。また、多孔質薄膜 4 の成膜性を高める上で、多孔質支持体 2 は表面粗さ ( $R_a$ ) が 0.1~2.0  $\mu\text{m}$  の平滑な表面を有することが望ましい。

【0024】また、多孔質支持体 2 は、管状または板状等いずれの形状でもよく、機械的な強度および体積あたりの膜面積を向上させる点から管状の形状においては外径 1~10 mm、肉厚 0.2~3 mm、長さ 500 mm 以下、特に 200~400 mm であることが望ましく、板状の形状においては一辺の長さが 100~1000 mm、厚さ 0.2~10 mm の矩形形状であることが望ましい。

【0025】なお、多孔質支持体 2 が管状である場合には、多孔質支持体 2 の内面または外面のいずれでも多孔質中間層 3 および多孔質薄膜 4 を順次積層したものであってもよい。また、多孔質支持体 2 の形状が平板状(層状)である場合には、該支持体の片面に中間層と分離膜とを順次積層すればよい。

【0026】(多孔質薄膜 4) 他方、多孔質薄膜 4 は、有機高分子や、ゼオライト、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア等の無機多孔質体が挙げられるが、特に、耐熱性、耐薬品性等の耐久性の点で、無機多孔質体からなることが望ましく、特に、ガス分離特性の点で、上記無機多孔質体からなることが望ましい。中でも、A オーダーの微細な細孔径に容易に制御できる点、多孔質中間層とのなじみの点、耐熱性および耐湿性に優れる点でシリカ-ジルコニア質非晶質体からなることが望まし

い。

【0027】さらに、多孔質薄膜 4 の平均細孔径は、例えば、10 Å 以下、特に 3~6 Å であることが望ましく、これによって、例えば分子径が 5 Å 以下の小さい分子径を有するガス種を分離することができる。

【0028】また、本発明によれば、多孔質支持体 2 表面に上述した多孔質中間層 3 を形成しているために、多孔質薄膜 4 の膜厚を 0.1  $\mu\text{m}$  以下、特に 0.05~0.1  $\mu\text{m}$  と薄く、かつピンホール等の欠陥のないものが形成される。これによって、透過ガスのガス透過率を高めて、より高く、効率のよいガス分離が可能となる。

【0029】(製造方法) 次に、上述した多孔質複合体を製造する方法について説明する。まず、多孔質支持体を作製するには、平均粒径 0.05~10  $\mu\text{m}$ 、特に平均粒径 0.1~2  $\mu\text{m}$  の所定のセラミック粉末に所望の有機バインダを加え、プレス成形、押出し成形、射出成形、鋳込み成形、テープ成形等の公知の成形手段により所望の形状に成形した後、例えば 1000~1400°C で焼成することにより多孔質支持体を作製する。なお、支持体の焼成は、残留炭素の残存を防止するためには酸化性雰囲気にて焼成することが望ましい。

【0030】次に、多孔質中間層 3 を作製するには、まず、シリコンアルコキシドを準備する。シリコンアルコキシドとしては、テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランの他、非加水分解性有機官能基結合を有するトリアルコキシシラン等を好適に使用できる。

【0031】前記非加水分解性有機官能基結合を有するトリアルコキシシランとしては、Si の側鎖にメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基等の炭化水素基等の有機官能基が直接結合したものであり、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0032】また、上記 Si アルコキシドを水溶性の有機溶剤に溶解する。本発明によれば、多孔質支持体とのなじみの良さ(濡れ性)、サスペンションをディッピング等によって多孔質支持体表面に塗布する際、素早く乾燥できて液だれ等がなく膜厚が均質化できる点、シリコンアルコキシドの溶解性の点、人体および環境に対して低害であり取り扱いが容易である点からは、エタノール、n-プロパノールおよびi-プロパノールの群から選ばれる少なくとも1種の低級アルコールを用いることが望ましく、特に、多孔質支持体との濡れ性、比較的早く蒸発でき、かつ粘度が低いことから成膜した際に液だれ等が生じることなく均一な膜厚の多孔質体を作製できる点で、エタノールを用いることが望ましい。

【0033】本発明によれば、上記シリコンアルコキシ

ド溶液中にアンモニア水溶液を添加して加水分解することが大きな特徴であり、これによって、シリコンアルコキシド溶液は、例えば、平均粒径が  $1\mu\text{m}$  以下の微細なシリカ粒子が均一に分散したサスペンションとなる。

【0034】すなわち、本発明によれば、シリコンアルコキシドは、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシドまたはジルコニウムアルコキシド等の他の金属アルコキシドと比較して加水分解および縮合反応速度が遅く、穏やかであることから、加水分解反応の条件を制御することによって、サスペンション（溶液）中に、均一な粒径を有するシリカ粒子が均質に分散した状態からなる。これによって、前記サスペンションを成膜して作製される多孔質中間層中のシリカ粒子の粒径および細孔径を容易に制御することができる。

【0035】なお、上記サスペンション中のシリカ粒子の粒度分布を狭く制御するためには、原料であるシリコンアルコキシド溶液中の  $\text{Si}$  のモル濃度がシリコンアルコキシド溶液全量に対して、 $0.1\sim 0.35\text{mol/l}$  であることが望ましく、また、シリコンアルコキシド溶液中の  $\text{Si } 1\text{mol}$  に対して、 $\text{NH}_3$  を  $0.2\sim 5\text{mol}$ 、特に  $0.5\sim 3\text{mol}$  の割合で添加することが望ましい。さらに、アンモニア水溶液中の水（アンモニア水中の水+水として別途添加する水）の添加量は、シリコンアルコキシド溶液中の  $\text{Si } 1\text{mol}$  に対して、 $5\sim 50\text{mol}$ 、特に  $10\sim 30\text{mol}$  の割合で添加することが望ましい。さらに、アンモニア水溶液中には、局所的に急激な加水分解が起こることなくシリカ粒子の粒径を均一化するために、エタノール等のアルコール溶媒を添加しておくことが望ましい。

【0036】また、加水分解時の温度は、加水分解時の反応熱を放熱して、急激な加水分解反応によりシリカ粒子の粒径（二次粒子直径）が不均一となることを防止して多孔質中間層 3 の細孔径のばらつきを抑制する点では、 $20^\circ\text{C}$  以下、特に  $15^\circ\text{C}$  以下に冷却した状態行うことが望ましい。

【0037】さらに、前記サスペンション中のシリカ粒子の分散性を高めるためには、加水分解したサスペンションの  $\text{pH}$  が  $10$  以上であることが望ましい。

【0038】また、多孔質支持体との濡れ性（なじみ）をよくして、薄く、均一な厚みの中間層を形成する点で、上記中間層用のサスペンション中の有機溶媒を水に置換することが望ましく、さらにまた、シリカ粒子の水での分散性を向上させるために、前記加水分解したシリコンアルコキシドの溶媒を水に置換した後、アンモニアを再度添加することが望ましい。

【0039】そして、得られた中間層用のサスペンションを、多孔質支持体表面に塗布して、乾燥する。前記中間層用のサスペンションを前記多孔質支持体表面に塗布する方法としては、多孔質支持体が管状体からなる場合には、送液ポンプやシリンジ（注射器）等を用いて管状

体の内面に溶液を充填し、残部を排出する方法や、管状体の一端を封じた状態で溶液内へ浸漬し、引き上げる方法、さらには、溶液を管状体の外表面に塗布する方法等が適応できる。また、多孔質支持体が平板の場合は、多孔質支持体表面にスピンコート法、噴霧法等によって塗布する方法等が採用できる。なお、上記塗布法においては、多孔質支持体を加熱した状態で行うこともできる。

【0040】その後、上記乾燥したシリカ粒子（サスペンション）を被着形成した多孔質支持体を  $800^\circ\text{C}$  以下の温度で焼成することにより、多孔質支持体表面に多孔質中間層を形成することができる。

【0041】なお、焼成温度が  $800^\circ\text{C}$  を越えると、シリカ粒子同士の焼結が進んで、多孔質中間層内に特に  $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$  の所望の細孔を形成することができない。また、多孔質中間層のクラックや剥離の防止、多孔質中間層内の細孔径の制御の点で、焼成温度は  $300\sim 700^\circ\text{C}$  であることがより望ましい。

【0042】次に、多孔質中間層表面に多孔質薄膜を形成するには、例えば、上述したようなシリコンアルコキシド溶液に、ジルコニウムアルコキシド溶液を添加し複合化して複合アルコキシドを作製した後、該複合アルコキシド中に水を添加して、前記複合アルコキシドを加水分解し前駆体ゾルを作製する。

【0043】そして、上述した多孔質中間層の塗布、乾燥および焼成方法と同じ方法により多孔質薄膜を形成することができる。また、本発明によれば、多孔質薄膜の形成方法として CVD 法やスパッタ法等の薄膜形成法等によって、多孔質中間層表面に多孔質薄膜を形成することもできる。

【0044】また、上述した本発明の多孔質複合体は、特にガス分離フィルタとして好適に使用できる。

（モジュール）そこで、上記方法によって得られる本発明の多孔質複合体をガス分離フィルタとして使用し、被処理ガス中から特定ガスを分離する方法について、図 2 に示すかかるガス分離フィルタを具備するガス分離装置の一例についての概略断面図を基に説明する。図 2 によれば、ガス分離モジュール（以下、単にモジュールと略す。）5 は、円筒管状のガス分離フィルタ 1 が複数本収束され、その両端が支持部材 6 に接着、固定された収束体 7 がハウジング 8 内に収納されている。

【0045】ハウジング 8 は、耐熱性のガラス、ステンレス等の金属、アルミナやジルコニア等のセラミックス等のガスまたは液体を透過しない部材によって形成され外部から気密に封止されるものであるが、耐熱衝撃性が高いことが望ましく、また、ハウジング 8 内を加圧または減圧する場合には機械的強度の高いステンレス等の金属が好適であり、概略管状体からなることが望ましい。

【0046】さらに、支持部材 6 は、ガスまたは液体が透過しない緻密なアルミナ、シリカ、コーディライト、フォルステライト、ステアタイト、ジルコニア、炭化珪

素、窒化珪素等のセラミックス、ステンレス、チタン、アルミニウム等の金属、ガラスから選ばれる少なくとも1種からなるが、多孔質多孔質支持体2との熱膨張率が $\pm 1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以内で近似していることが望ましい。

【0047】さらに、図2によれば、収束体7を支持する支持部材6はハウジング8内に配設された固定部材10にグランドパッキング、金属製や樹脂製またはゴム製のガスケット11を介在させて固定、封止されている。これによりモジュール5の支持部材6によって仕切られる領域の気密性を高めてガスまたは液体分離性能を向上させることができるとともに、フィルタの脱着が可能となり、かつモジュール5の外部からの機械的振動や衝撃等による影響を低減できる。

【0048】また、ハウジング8には被処理ガスまたは液体を導入するための被処理ガス供給口12と、前記混合ガスまたは液体を管状のフィルタ1表面に接触せしめて管状のフィルタ1内を透過した特定のガスまたは液体を回収または排出するための透過ガス排出口13と、前記混合ガスまたは液体の残部を排出または回収するための残部ガス排出口14とが形成されている。

【0049】具体的には、図1によれば、透過ガス排出口13は、ハウジング8内に収納された支持部材6間の側壁部に1つ設けられているが、ガスまたは液体分離効率を高める上では被処理ガス供給口12に近い側に近接する位置に設けられることが望ましく、また、複数設けられてもよい。

【0050】そして、被処理ガス供給口12からハウジング8内の支持部材6の間に導入された被処理ガスまたは液体は、その一部が多孔質薄膜4から管状のフィルタ1内を透過して収束体7外のハウジング8内に収納された支持部材6間の領域へ移動し、さらに透過ガス排出口13からモジュール5外へ排出される。他方、前記被処理ガスまたは液体の残部は、残部ガス排出口14からモジュール5外へ排出される。さらに、被処理ガス供給口12または透過ガス排出口13を加圧または減圧することにより両者間に差圧を設けてガスまたは液体分離性能を高めることも可能である。なお、上記気圧差を設ける方法としては、ガス排出面側を減圧する方法、前記特定のガスを含む混合ガス供給面側を加圧する方法、さらに、上記2つの方法を併用する方法のいずれでもよく、特に、ガスの分離効率向上のためには前記気圧差が10 kPa以上であることが望ましい。

【0051】また、図1、2のモジュール5は円筒管状のフィルタ管であったが本発明はこれに限定されるものではなく、平板形状のフィルタであってもよい。

【0052】上記構成からなる本発明のガス分離フィルタは、薄く、かつ均質な分離膜を作製できることから、特に、100℃以上の高温にわたって高いガス分離性能を維持することができ、例えば、被処理ガスとして空気を

得ることができる。

#### 【0053】

【実施例】（実施例）反応容器に、表1に示すアルコキシドのエタノール溶液をアルコキシド原料中の金属量が表1の値となる量だけ入れて、これを15℃に保持した状態で激しく攪拌しながら、金属アルコキシド溶液中の金属1molに対して、表1に示す割合で混合した水溶液を一挙に添加して加水分解を行った。（なお、表1中のアンモニアは30%アンモニア水を用いた。）また、一部溶液（試料No. 8）については、溶媒であるエタノール溶媒をロータリーエバポレータで除去し、得られた粉体にアンモニアでpH11に調整した（アンモニアの添加量20重量部）水100重量部に分散させたサスペンションを作製した。

【0054】一方、純度99.9%、平均粒径が0.1~10μmのアルミナ粉末に対して、所定の有機バインダ、潤滑剤、可塑剤および水を添加、混合し、押出成形にて管状の成形体を作製した後、1200℃にて焼成して、外径2.0mm、内径1.1mm、長さ10cmで、表1に示す平均粒径で、気孔率39%を有するαアルミナ多孔質支持管を作製した。

【0055】他方、窒素気流下でテトラエトキシシラン（TEOS）のSi1molに対して、エタノールを100mol、水を1mol、HClを0.07molの混合溶液を添加して部分加水分解ゾルを作製し、これにビニルトリエトキシシラン（VTES）のSi1molに対して、エタノールを100mol添加した溶液を0.25mol割合で添加して攪拌した。なお、試料No. 9については、テトラエトキシシラン（TEOS）（Si0.85mol）とフェニルトリエトキシシラン（Si0.15mol）との混合物を、試料No. 10については、テトラエトキシシラン（TEOS）（Si0.7mol）とプロピルトリエトキシシラン（Si0.3mol）との混合物を用いた。

【0056】一方、テトラn-プロポキシジルコニウム（ZNP）のエタノール溶液を用いて、上記Siアルコキシド溶液のSi総量1molに対して、Zr量が0.25molとなるように添加して、70~120℃に制御した温度で12時間環流して複合アルコキシドを作製した。

【0057】そして、上記複合アルコキシド溶液に、水とエタノールとの混合溶液添加して加水分解し、更にその温度で3時間攪拌して、多孔質薄膜用前駆体ゾル溶液を作製した。

【0058】そして、上記多孔質支持管の一端側に栓をして前記多孔質中間層用サスペンション中にディッピングして多孔質支持管の外表面にサスペンションを被着形成し、乾燥後、表1に示す温度で1時間焼成することを所望により繰り返して多孔質中間層を形成した。なお、焼成温度は500℃とした。

【0059】得られた試料については、破断面のSEMまたはTEM観察により、多孔質中間層を観察し、膜厚、シリカ粒子の平均二次粒子直径、幾何標準偏差( $\sigma_g$ )を測定した。結果は表1に示した。

【0060】その後、該多孔質中間層表面に上述したSi-Zr前駆体ゾル溶液を同様の方法で被着形成して多孔質複合体を作製した。

【0061】得られた多孔質複合体に対して、アルゴン吸着法により多孔質薄膜の平均細孔径を、SEM観察により膜厚を測定した。

【0062】得られた多孔質複合体を用いて、図2に示すガス分離モジュールを作製し、被処理ガス供給口から200℃のHeガスおよびO<sub>2</sub>ガスをそれぞれハウジング内に導入して、透過ガス排出口から排出されるガスの透過量を測定して、ガスの透過量/(膜面積×差圧×時

間)からそれぞれのガス透過率を算出した。また、各ガス透過率の比を、ガス選択率=(Heの透過率/O<sub>2</sub>の透過率)として算出した。結果は表1に示した。

【0063】(比較例)実施例の多孔質中間層として、シリコンアルコキシドに代えて、アルミニウムセカンダリーボトキシド(ASB)(試料No. 14)、テトライソプロポキシチタン(TIPT)(試料No. 15)に代える以外は実施例と同様に多孔質複合体を作製し、同様に評価した。結果は表1に示した。なお、焼成後、多孔質中間層として試料No. 14ではγ-アルミナが、試料No. 15ではチタニアがそれぞれ確認された。

【0064】

【表1】



試料 No.	7ルコキシド原料		加水分解溶液(重量部)			多孔質 支持体 r <sub>2</sub> <sup>3)</sup> (μm)	多孔質中間層						多孔質薄膜		ガス透過率 <sup>4)</sup>		選択率 He/O <sub>2</sub>
	種類 <sup>1)</sup>	金属濃 度(mol/l)	種類	量	水		エタノール	焼成 温度	d <sub>1</sub> <sup>2)</sup> (μm)	σ <sub>g</sub>	膜厚 (μm)	r <sub>1</sub> <sup>3)</sup> (nm)	r <sub>1</sub> 分布 (%)	膜厚 (μm)	r <sub>3</sub> <sup>3)</sup> (μm)	He	
1	TEOS	0.3	アノエ-7	3	30	40	500℃	0.95	1.25	3.2	108	85	0.10	0.35	4.3	0.21	20.5
2	TEOS	0.2	アノエ-7	1	20	80	500℃	0.25	1.15	2.8	35	88	0.08	0.35	11.2	0.73	15.3
3	TEOS	0.1	アノエ-7	0.5	10	100	500℃	0.05	1.2	2.1	12	90	0.09	0.35	6.5	0.42	15.5
* 4	TEOS	0.2	HNO <sub>3</sub>	0.5	20	80	500℃	0.03	1.5	3.4	5	75	0.10	0.35	3.2	0.94	3.4
* 5	TEOS	0.2	—	—	20	80	500℃	2.2	2.5	4.1	280	68	0.10	0.35	8.3	2.59	3.2
6	TEOS	0.2	アノエ-7	1	20	80	500℃	0.95	1.15	4.2	35	88	0.09	0.35	9.5	0.57	16.7
7	TEOS	0.2	アノエ-7	1	20	80	500℃	0.95	1.15	1.2	35	88	0.09	0.35	8.8	0.65	13.5
8	TEOS	0.2	アノエ-7	1	20	80	500℃	0.25	1.2	3.5	35	85	0.08	0.35	12.8	1.08	11.9
9	TEOS	0.2	アノエ-7	1	20	80	500℃	0.25	1.15	2.7	38	85	0.10	0.40	12.5	1.42	8.8
10	TEOS	0.2	アノエ-7	1	20	80	500℃	0.25	1.15	2.9	35	85	0.09	0.33	6.7	0.34	19.7
11	TEOS	0.2	アノエ-7	1	20	80	350℃	0.21	1.1	2.5	30	90	0.09	0.35	7.3	0.49	14.9
12	TEOS	0.2	アノエ-7	1	20	80	700℃	0.56	1.25	2.4	65	82	0.10	0.35	10.3	0.94	11.0
* 13	TEOS	0.2	アノエ-7	1	20	80	900℃	1.6	1.5	2.5	5	70	0.09	0.35	2.3	0.74	3.1
* 14	ASB	0.2	アノエ-7	1	20	80	500℃	0.05	1.7	3.2	5	75	0.10	0.35	18.5	6.17	3.0
* 15	アノエ-7	0.2	アノエ-7	1	20	80	500℃	0.08	1.6	3.4	6	80	0.10	0.35	19.2	6.62	2.9

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

1) TEOS: テトラエチルシラン, ASB: アルミニウムセリウム共添加シリケート, TPT: テトラメチルプロピルケトン

2)  $d_1$ : 多孔質中間層の平均粒径( $\mu\text{m}$ )

3)  $r_1$ : 多孔質中間層の平均細孔径,  $r_2$ : 多孔質支持体の平均細孔径,  $r_3$ : 多孔質薄膜の平均細孔径

4)  $r_1$ 分布: 多孔質中間層の平均細孔径 $r_1$ に対し、 $0.8r_1 \sim 1.2r_1$ の範囲内に占める細孔の全細孔中の比率

4) ガス透過率( $\times 10^{-7} \text{ mol/m}^2/\text{Pa}/\text{sec}$ )

【0065】表から明らかなように、多孔質中間層としてγ-アルミナまたはチタニアを用いた試料No. 1、4、15では、多孔質中間層の粒径の幾何標準偏差が大きくなり、また、ガスの選択率も悪いものであった。

【0066】また、加水分解時にアンモニアを用いなかった試料No. 5、および $\text{HNO}_3$ を用いた試料No.

4では、多孔質中間層の平均粒径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲から逸脱し、また多孔質中間層のシリカ粒子の粒径の幾何標準偏差 $\sigma_g$ が大きくなり、また、ガスの選択率も悪いものであった。

【0067】さらに、焼成温度が $800^\circ\text{C}$ を越える試料No. 13では、多孔質中間層の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ より

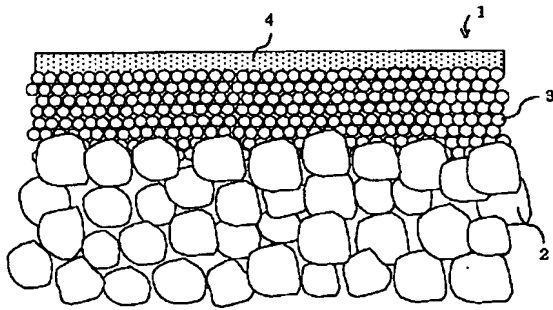
も大きくなり、また、ガス透過率が小さく、かつ選択率も低いものであった。

【0068】これに対して、本発明に従い、シリコンアルコキシドを水溶性の溶剤に溶解してアンモニアを添加し、加水分解したエマルジョンを用いるとともに、800℃以下の温度にて焼成した試料No. 1～3、6～12では、いずれもシリカ粒子の平均粒径が0.05～1μmで、シリカ粒子の粒径dの幾何標準偏差(σg)が1.3以下の多孔質中間層を形成することができ、いずれもヘリウム(He)と酸素(O<sub>2</sub>)との選択率が11以上であり、かつガス透過効率も高いものであった。また、本発明の従う試料No. 2、8～11について、多孔質中間層の表面粗さ(Ra)を測定したところ、0.08～0.09μmであった。

【0069】

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明の多孔質複合体によれば、水溶性有機溶剤を用いたシリコンアルコキシド溶液に対してアンモニア水溶液を添加して加水分

【図1】



解することによって、溶液中に微細なシリカ粒子を分散したサスペンションを中間層形成用の前駆体ゾルとして用いることにより、粒子径の非常に揃ったシリカ粒子からなり、大きい細孔が生じることなく、かつ表面の平滑な膜を形成することができ、これを中間層として用いることにより、その表面に形成される多孔質薄膜の膜厚をピンホール等の欠陥を発生させることなく薄くできる。

【図面の簡単な説明】

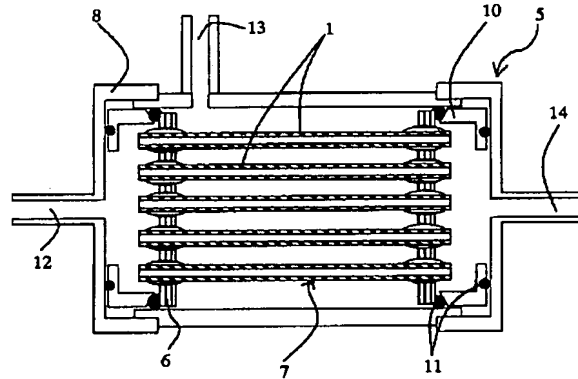
【図1】本発明の多孔質複合体の模式図である。

10 【図2】本発明の多孔質複合体をガス分離フィルタとして用い、該ガス分離フィルタを具備するガス分離モジュールの一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 多孔質複合体
- 2 多孔質支持体
- 3 多孔質中間層
- 4 多孔質薄膜

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

B01D 69/12  
71/02  
71/06  
B32B 5/18  
9/00

500

F I

テーマコード\* (参考)

B01D 69/12  
71/02  
71/06  
B32B 5/18  
9/00

500

A

F ターム(参考) 4D00G GA41 HA27 HA28 JA23A  
JA30A MA02 MA03 MA07  
MA09 MA24 MA31 MA33 MB04  
MB20 MCO3X NA01 NA39  
NA45 NA46 NA50 PA02 PB17  
PB62 PC71  
4F100 AA19A AA20B AA20C AA20D  
AA20E AA27C AA27E AH06B  
AH06C AH06D AH06E AH08C  
AH08E ARO0A ARO0C ARO0E  
BA03 BA05 BA07 BA26 DA11  
DD07B DD07D DE01B DE01D  
DJ00A DJ00C DJ00E EH462  
EJ482 GB56 JK14 JK15  
JM02C JM02E YY00B YY00D  
4G019 FA13 FA15 GA02